

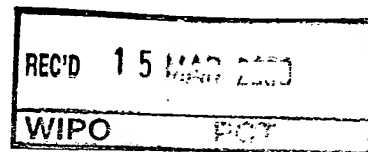
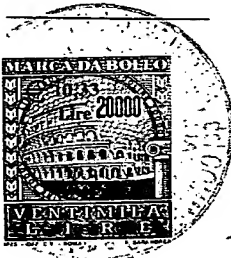


MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

4



EP00/757 INV. IND.

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per

N. MI99 A 000197

PRIORITY

DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Roma, li

22 FEB. 2000

☒ IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE
Ing. DI CARLO

Nicola Carfagna

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **ITALCEMENTI SPA** codice **00637110164**
Residenza **BERGAMO**
2) Denominazione _____ codice _____
Residenza _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **DE GREGORI Antonella e altri** cod. fiscale _____
denominazione studio di appartenenza **BARZANO' & ZANARDO MILANO S.p.A.**
via **BORGONUOVO** n. **10** città **MILANO** cap **20121** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) _____ gruppo/sottogruppo _____

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI SILICE A PARTIRE DA SILICATI DI CALCIO

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **DE MARCO TIZIANA** 3) **CASSAR LUIGI**
2) **GRONCHI PAOLO** 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione _____ tipo di priorità _____ numero di domanda _____ data di deposito _____ allegato S/R _____

1) _____
2) _____

SCIoglimento RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ **2** **PROV** n. pag. **30** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) ☒ **2** **PROV** n. tav. **01** disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) ☒ **1** **RIS** lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 4) ☒ **1** **RIS** designazione inventore
Doc. 5) ☐ **RIS** documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) ☐ **RIS** autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) ☐ nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale lire

CINQUECENTOSESSANTACINQUEMILA

obbligatorio

COMPILATO IL

03 02 1999

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

MANDATARI (firma per sé e per gli altri)

CONTINUA SI/NO

NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice **15**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI99A 000197

Reg. A.

L'anno millenovecento

NOVANTANOVE

il giorno

TRE

del mese di

FEBBRAIO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro
dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

CONTONES MAURIZIO

RIASSUNTO INVENZIONE C N DISEGNO PRINCIPALE DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI 99 A 000 197

REG. B

DATA DI DEPOSITO

3 FEB 1999

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

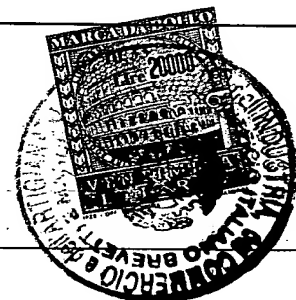
/ /

D. TITOLO

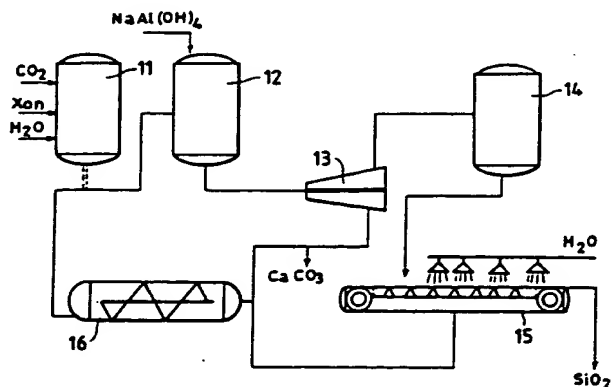
"Procedimento per la preparazione di silice a partire da silicati di calcio."

L. RIASSUNTO

La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di silice amorfa a partire da silicato di calcio e CO_2 con formazione e separazione di CaCO_3 precipitato.



M. DISEGNO

Fig.1

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

9 FEB. 1999

a nome: Italcementi S.p.A.

di nazionalità: Italiana

MISSA 000 197:

con sede in: Bergamo, Italia.

La presente invenzione si riferisce a un procedimento per la preparazione di silice amorfa a partire da silicati di calcio.

Sono noti dalla letteratura molti metodi per l'ottenimento di silice amorfa a partire da vari materiali. Quali materiali di partenza vengono generalmente impiegati silicati di metalli alcalini, preferibilmente di sodio, come descritto per esempio in WO96/30301.

Un materiale di partenza particolarmente interessante è il silicato di calcio.

I silicati di calcio naturali o artificiali sono materiali a basso costo che possono permettere, per reazione con CO_2 in acqua, l'ottenimento di miscele solide di SiO_2 e CaCO_3 , prodotti ad elevato valore aggiunto.

Tuttavia l'impiego di silicati di calcio al posto dei silicati di metalli alcalini, o in particolare al posto di silicato di sodio, presenta notevoli problemi legati alla scarsa solubilità in

acqua del silicato di calcio rispetto al silicato di sodio.

Un esempio di procedimento per l'ottenimento di silice e di compositi silice e calcio carbonato, a partire da silicati di calcio è descritto nel brevetto CA 1,122,779. In tale brevetto viene descritto un procedimento per l'ottenimento della silice, in cui i cristalli di silicato di calcio sono posti a contatto con CO_2 in presenza di acqua e ~~convertiti in silice, avente la stessa configurazione~~ dei cristalli di silicato, e in particelle di calcio carbonato attaccate alle particelle di silice amorfa. ~~La miscela $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3$ risulta non separabile e~~ quindi, per recuperare la silice, viene effettuato un trattamento con acidi minerali. L'acido decompone il carbonato di calcio in CO_2 e sali di calcio. L'acido può essere per esempio HCl , ottenendo così CO_2 e cloruro di calcio. Si lava poi con acqua per eliminare il sale di calcio e si ottiene quindi una sospensione acquosa contenente la silice. Attraverso un procedimento di questo tipo, tuttavia, la quantità di silice ottenuta risulta essere estremamente bassa rispetto ai volumi di liquido in gioco. Si ha quindi una bassa produttività per unità di volume, il che

penalizza molto il processo descritto che pur consente di ottenere una silice di notevole purezza.

Inoltre in questo procedimento è richiesto l'uso di un acido inorganico e non è possibile il recupero del CaCO_3 .

Scopo della presente invenzione è pertanto quello di sviluppare un procedimento per l'ottenimento di silice amorfa a partire da silicati di calcio che presenti rese e produttività elevate, contemporaneamente ad una elevata purezza del prodotto.

Inoltre, ulteriore scopo della presente invenzione è quello di ottenere un processo a basso grado di inquinamento ambientale in quanto al posto degli acidi minerali si utilizza come agente acido la sola CO_2 . Ulteriore scopo della presente invenzione è quello di recuperare carbonato di calcio precipitato in condizioni di temperatura e pressione blande.

E' quindi oggetto della presente invenzione un procedimento per la preparazione di silice amorfa comprendente le seguenti fasi:

a) reazione di un silicato di calcio con CO_2 in ambiente acquoso con formazione di una sospensione 1 di particelle agglomerate di SiO_2 e CaCO_3 ;

- b) trattamento della sospensione 1 con un composto di Alluminio, Boro o Zinco o loro miscele in ambiente neutro o basico, e formazione di una fase solida 2 in una soluzione 3 contenente particelle di SiO_2 di dimensioni nanometriche;
- c) separazione della fase solida 2 dalla soluzione 3;
- e
- d) trattamento della soluzione 3 secondo uno dei seguenti metodi:
- ~~e) precipitazione o essiccazione;~~
- f) gelazione.

Nella descrizione e nelle rivendicazioni della presente invenzione l'espressione "silice amorfa" sta a significare silice non cristallina che si può ottenere sotto forma di gel o sotto forma di precipitato.

La reazione della fase a) del processo viene condotta in autoclave a pressione compresa tra 0,3 MPa e 3 MPa e a temperatura compresa tra 10°C e 100°C. Più in particolare la fase a) viene effettuata a una pressione compresa tra 1,0 e 2,5 MPa e a una temperatura compresa tra 15 e 40°C. Preferibilmente, la pressione è uguale a 2 MPa e la temperatura è uguale a 20°C o 30°C.



Il pH è funzione della pressione della CO_2 e, intorno ad una pressione di 2 MPa, esso si stabilizza attorno al valore di 5,2. Il rapporto ponderale acqua/silicato di calcio può essere qualunque, di preferenza è compreso tra 16 e 6,4.

In queste condizioni di temperatura, concentrazione dei reagenti, pressione e pH la reazione procede attraverso la dissoluzione del silicato di calcio e si conclude con la formazione di una sospensione acquosa I di particelle agglomerate di SiO_2 e CaCO_3 .

La contemporanea precipitazione di SiO_2 e CaCO_3 potrebbe essere evitata conducendo la reazione con bassi carichi di silicato di calcio (rapporto ponderale acqua/silicato di calcio maggiore di 16), ottenendo un precipitato costituito prevalentemente da CaCO_3 in presenza di una soluzione contenente silice particellare nanometrica. In questo sistema tuttavia la quantità di silice in soluzione risulterebbe troppo bassa e quindi non sufficiente ad una realizzazione industriale del processo.

Anche aumentando il carico di silicato, la concentrazione di silice nella soluzione non supererebbe comunque i 10 kg/m^3 (± 4); inoltre in queste condizioni sperimentali tale soluzione è una

fase metastabile che tende a gelificare velocemente, impedendo la separazione della silice dal solido precipitato costituito da CaCO_3 .

E' noto dalla letteratura che la stabilizzazione di una soluzione contenente silice amorfa particellare è funzione dell'aumento del pH fino a valori alcalini $\geq 9,5$ o della riduzione delle concentrazioni degli ioni alcalini (R.K. Iler, The Chemistry of Silica, 1979).

L'ottenimento di pH alcalini può essere facilmente realizzato mediante aggiunta per esempio di NaOH, mentre il problema del raggiungimento di concentrazioni più elevate di silice nella fase acquosa è di più difficile soluzione.

Proprio per risolvere tali problemi, il procedimento secondo la presente invenzione è caratterizzato dal prevedere la fase b), ovvero la reazione della sospensione acquosa 1, proveniente dalla dissoluzione acida, con un composto di Alluminio, Boro o Zinco o loro miscele in ambiente neutro o basico.

Preferibilmente l'ambiente neutro o basico ($\text{pH} \geq 7$) viene realizzato mediante l'impiego di una soluzione di idrossidi o sali di metalli alcalini o alcalino terrosi. In particolare, la soluzione è una

soluzione acquosa di idrossidi di metalli alcalini o alcalino terrosi e ancora più in particolare la soluzione è una soluzione acquosa di idrossido di sodio.

Il composto di Alluminio, Boro o Zinco è preferibilmente un sale scelto tra alluminati, borati o zincati. In particolare, il sale è un alluminato alcalino o alcalino-terroso e ancora più preferibilmente il sale è un alluminato di sodio.

Il trattamento della fase b) si prefigura come caratterizzante per lo sviluppo dell'intero processo, essendo essenziale per la separazione della silice dal carbonato.

Tale reazione consente di modificare la superficie della silice e di aumentarne la concentrazione nella soluzione 3 almeno fino a 50-60 kg/m³.

La soluzione 3 che si forma nella fase b) contiene particelle di silice di dimensioni nanometriche denominate "particelle primarie". In particolare le dimensioni delle particelle primarie sono comprese tra 1 e 100 nanometri.

La terza fase c) del processo comprende la separazione della fase solida 2 ricca in carbonato di calcio dalla soluzione 3 contenente silice.

La fase di separazione c) viene effettuata tramite uno qualsiasi dei metodi noti nell'arte per operare separazioni di fase, preferibilmente viene effettuata mediante centrifugazione; la miscela solida separata, nel caso contenesse ancora silice aggregata a carbonato, può essere riciclata per essere nuovamente sottoposta al trattamento con alluminato.

La quarta fase d) del processo prevede un ~~trattamento della soluzione 3 contenente silice,~~

secondo uno dei seguenti metodi:

secondo un primo metodo, indicato con e), il trattamento può essere preferibilmente effettuato per essiccazione o precipitazione, ottenendo silice precipitata.

La precipitazione può avvenire tramite variazione dei parametri chimico-fisici, con o senza aggiunta di agenti precipitanti.

In particolare, la precipitazione può avvenire con aggiunta di CO_2 , a pressione e temperatura ambiente. Successivamente si procede ad una separazione delle fasi formatesi durante la fase di precipitazione. In particolare, tale separazione può avvenire mediante filtrazione.



Il solido trattenuto dal filtro viene lavato fino al raggiungimento di un pH neutro (circa 7) nelle acque di lavaggio.

Secondo il metodo f), il trattamento porta a gelazione, seguita da evaporazione della fase liquida. Il trattamento di gelazione, come è noto nell'arte, avviene per acidificazione, per esempio tramite aggiunta di CO_2 a pressione ambiente, a un pH inferiore a 7. A seconda della temperatura a cui avviene l'evaporazione si ottengono cryogel, aerogel o xerogel.

E' da notare che la prima fase del processo (reazione del silicato di calcio con CO_2) e la seconda fase del processo (trattamento con i sali contenenti Alluminio, Boro o Zinco) possono anche essere contemporanee ed effettuate nello stesso reattore, controllando adeguatamente il pH con opportuni tamponi.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è l'uso della silice amorfa ottenuta con il procedimento secondo la presente invenzione, quale additivo in mescole per pneumatici a bassa resistenza al rotolamento o quale aggiunta minerale in Calcestruzzi ad Alte Prestazioni (HPC), quali per

esempio calcestruzzo ad alta o altissima resistenza (preferibilmente superiore a 100 MPa).

Con Calcestruzzi ad Alte Prestazioni (HPC) si individua una classe di conglomerati cementizi con caratteristiche di alta resistenza meccanica (Resistenza a compressione R_c a 28 giorni maggiore di 60 MPa).

Un esempio di calcestruzzo HPC è un calcestruzzo ad alta resistenza cosiddetto DSP (densified with small particles). ~~In questo materiale si realizza una~~
densificazione della microstruttura della matrice cementizia mediante aggiunta di fumo di silice. Nel DSP è possibile raggiungere R_c a 28 giorni maggiori di 100 MPa.

In particolare, anche il materiale composito costituito dalla miscela di silice e carbonati di calcio, ottenuto secondo il procedimento della presente invenzione, può essere direttamente impiegato quale additivo in mescole per pneumatici o in calcestruzzi ad alte prestazioni, quale per esempio un calcestruzzo ad alta resistenza (DSP).

Inoltre la silice amorfa ottenuta con il procedimento secondo la presente invenzione può essere utilizzata in molti altri settori; infatti può essere impiegata come carica rinforzante nella gomma

ed altri polimeri organici, come pigmento a parziale sostituzione del TiO_2 nella produzione di carta e nel coating, come opacizzante nell'industria delle idropitture e delle vernici, come diluente nelle formulazioni solide, come antibloccante per prevenire l'adesione fra superfici lisce, come antiagglomerante o come supporto catalitico.

Il principale vantaggio del procedimento secondo la presente invenzione è quello di ottenere tramite ~~un processo a basso impatto ambientale silice amorfa~~ ad elevata purezza, presentando contemporaneamente elevate produttività e resa.

Ulteriore vantaggio della presente invenzione è quello di ottenere carbonato di calcio precipitato in forma di particelle fini.

Il materiale di partenza può essere costituito da silicati di calcio naturali, sintetici, cristallini e amorfi.

Inoltre il materiale di partenza può essere costituito da clinker di cemento Portland. Per clinker di cemento Portland si intende un materiale idraulico che deve essere composto da almeno due terzi in massa di silicati di calcio ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) e ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). La parte rimanente contiene ossido d'alluminio (Al_2O_3), ossido di ferro (Fe_2O_3) e altri

ossidi. Il rapporto in massa CaO/SiO_2 non deve essere minore di 2,0. Il tenore di ossido di magnesio (MgO) non deve superare il 5,0% in massa.

Il clinker di cemento Portland si ottiene mediante cottura, almeno fino a sinterizzazione, di una miscela precisamente stabilita di materie prime (farina cruda, pasta o sospensione) contenente CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e modeste quantità di altri materiali. La farina cruda, la pasta o la sospensione devono essere macinate finemente, miscelate intimamente ed essere perciò omogenee. Preferibilmente il clinker di cemento Portland usato come materiale di partenza per il processo della presente invenzione è ricco in silicati e contiene basse percentuali degli altri ossidi.

Un silicato di calcio che può essere utilizzato quale materiale di partenza nel procedimento secondo la presente invenzione è la xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$) che può essere sintetizzata in condizioni idrotermali secondo la seguente reazione:
 $\text{CaO/Ca(OH)}_2 + \text{silice (o sabbia o quarzo)} + \text{H}_2\text{O} + \text{componenti minori (silice fume, bentonite)}$ vengono fatti reagire in presenza di vapore acqueo a una temperatura tra 176 e 240°C, ad una pressione di 1,4-1,5 MPa, per un tempo da 1 a 24 ore, preferibilmente



da 1 a 7 ore, con un rapporto molare CaO/SiO_2 compreso tra 0,65 e 1 e con una superficie specifica dei reagenti da 18 a 22 m^2/g . Dopo raffreddamento, filtrazione e lavaggio, si ottengono cristalli di xonotlite.

E' inoltre possibile utilizzare quale materiale di partenza un silicato di calcio che potrà essere cristallino o prevalentemente amorfo. In particolare, alimentando quarzo puro con un diametro $< 40 \mu\text{m}$, CaO (contenente CaCO_3 circa 7%, con diametro $< 25 \mu\text{m}$), silica fume e bentonite in un autoclave da 1 litro in acciaio inox, incamiciata, con agitatore, e lasciando reagire ad una temperatura compresa tra 195 e 200°C per 24 ore e a una pressione di 1,53 MPa, si ottiene un silicato di calcio prevalentemente cristallino. Utilizzando invece tempi di reazione di 4-7 ore, si ottengono silicati prevalentemente amorfi con un'area superficiale circa uguale a 100 m^2/g .

Un altro silicato di calcio utilizzabile quale materiale di partenza è la tobermorite.

Nelle seguenti tabelle 1 e 2 sono riportate alcune condizioni di sintesi di xonotlite (xon-1, xon-2, xon-3) e di silicati di calcio idrati amorfi (CSH-1, CSH-2, CSH-3, CSH-4 e CSH-5) che possono

essere impiegati quali materiale di partenza per il procedimento secondo la presente invenzione.

Tabella 1.

Alimentazione	XON-1	XON-2	XON-3
CaO	55,9%	51,35%	51,3%
SiO ₂	43,9%	48,5%	48,5%
Silica fume	0,2%	0,1%	0,2%
Bentonite	0,05%	0,05%	0,05%
H ₂ O	480%	1200%	1200%
Ca/Si	1,12	0,98	1,00
H ₂ O/secco	4,8	12,00	12,00
Temperatura	185°C	195°C	200°C
Pressione	1,1 MPa	1,4 MPa	1,5 MPa
Tempo di reazione	24 h	7 h	4 h
Pressurizzazione	2,5 h	2,5 h	2,5 h
Depressurizzazione	6 h	6 h	6 h

Tabella 2.

Alimentazione	CSH-1	CSH-2	CSH-3	CSH-4	CSH-5
CaO	52,9%	52,9%	48,9%	51,3%	51,3%
SiO ₂	46,8%	46,8%	50,9%	48,5%	48,5%
Silica fume	0,2%	0,2%	0,1%	0,2%	0,2%
Bentonite	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%
H ₂ O	480%	480%	500%	480%	970%

Ca/Si	1,07	1,07	0,89	1,00	1,00
H ₂ O/secco	4,8	4,8	5,0	4,8	9,7
Temperatura	175°C	130°C	197°C	198°C	198°C
Pressione	0,85 MPa	0,3 MPa	1,4 MPa	1,4 MPa	1,4 MPa
Tempo di reazione	7 h	0 h	4 h	2 h	4 h
Pressurizzazione	2,5 h	1,5 h	2,5 h	2,5 h	2,5 h
Depressurizzazione	6 h	6 h	6 h	6 h	6 h

La Figura 1 riporta uno schema esemplificativo che mostra una particolare realizzazione di un impianto per l'attuazione del procedimento secondo la presente invenzione.

Nello schema riportato in figura 1, con 11 si indica il reattore di dissoluzione, con 12 il reattore di alluminazione, con 13 la centrifuga solido-liquido, con 14 l'essiccatore o il reattore di precipitazione, con 15 l'unità di lavaggio-essiccazione e con 16 l'unità di miscelazione.

Secondo tale schema in 11 vengono caricati CO₂, xonotlite o silicato di calcio e H₂O, e avviene quindi la reazione di dissoluzione per attacco acido del silicato; il prodotto ottenuto giunge in 12 dove viene trattato con soluzioni precostituite di sodio alluminato. In 13 si ha quindi la separazione

mediante centrifugazione di una fase solida e di una fase liquida.

La fase solida, proveniente da 13, che tramite analisi spettroscopica rivela la presenza di carbonati, può essere rinviata tramite il miscelatore 16 al reattore di alluminazione 12 dove viene nuovamente trattata con sodio alluminato, mentre la fase liquida viene inviata al reattore 14. Il prodotto essiccato/precipitato giunge all'unità 15 di lavaggio-essiccazione, da cui si ottiene il prodotto finale, cioè la silice.

La fase solida proveniente da 13 può anche essere riinviata al reattore di dissoluzione 11.

Le caratteristiche ed i vantaggi del procedimento secondo la presente invenzione risulteranno meglio comprensibili dalla seguente descrizione dettagliata ed esemplificativa.

Esempio 1A.

25 g di Xonotlite (pura) proveniente da sintesi idrotermale e avente una superficie specifica BET uguale a $54 \text{ m}^2/\text{g}$ sono stati sospesi in 400 ml di acqua (volume $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ xonotlite = 16) e la sospensione mantenuta in agitazione in una autoclave da 1 litro, in acciaio inox. Il reattore è stato pressurizzato con CO_2 a 2,0 MPa, e la temperatura mantenuta a 20°C .



La reazione di dissoluzione è stata fatta procedere per 1 ora, fino ad un pH di circa 5,2. Si è quindi depressurizzata l'autoclave e la sospensione ottenuta è stata filtrata. Il solido ottenuto dalla filtrazione è costituito dalla miscela silice e carbonato di calcio precipitato, con percentuali (sul secco) rispettivamente di 51,4% e 48,6%.

Questa miscela è stata trattata con una soluzione acquosa di sodio alluminato, preparata a partire da NaOH in quantità 1 M e Al in quantità 0.01 M, a temperatura ambiente, sotto agitazione, per 2 ore.

Dopo centrifugazione ed essiccazione del liquido surnatante (a pH = 10) si è ottenuto un residuo secco (110°C, 4 ore) che all'analisi IR rivela un assorbimento intenso e largo a 1015 cm^{-1} , attribuibile a entità silicoalluminate. L'analisi termica è in accordo con la relativa analisi spettrofotometrica e ha rilevato una forte perdita di peso (circa 2,5%) attribuibile alla perdita di acqua libera e legata ($T \leq 400^\circ\text{C}$). La perdita di peso a $T > 400^\circ\text{C}$ è molto bassa (5-10%) e indicativa della presenza di una bassa percentuale di carbonato e della trasformazione degli idrossidi presenti in ossidi.

L'andamento delle curve è molto differente per esempio da quello ottenibile analizzando il residuo secco della fase colloidale ottenuta direttamente dopo l'attacco dissolutivo acido della fase a).

Dopo trattamento della miscela $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ con sodio alluminato in soluzione, il solido ottenuto dall'essiccazione del liquido surnatante ha presentato all'analisi spettroscopica alcune bande di assorbimento caratteristiche dei carbonati.

Una volta lavato con acqua, l'analisi IR ha permesso di rilevare che tali bande di assorbimento si sono ritrovate nelle acque di lavaggio e non più nel residuo solido che risulta essere quindi silice di elevata purezza.

La silice precipitata ottenuta dopo trattamento con alluminato di sodio risulta impura di Na_2CO_3 , che è solubile in acqua e può quindi essere allontanato con lavaggi.

La caratterizzazione della silice precipitata ottenuta è riportata nella seguente tabella 3.

Tabella 3: Caratterizzazione della silice precipitata (Esempio 1A).

•	Superficie specifica BET (m^2/g)	63 ;
•	pH (sospensione acquosa al 5%)	7 ;
•	perdita a 105°C (%)	4,5;
•	perdita al fuoco - 1000°C (%)	11,7;
•	Analisi sul prodotto calcinato a 1000°C per 2 ore:	
-	SiO ₂ (%)	96,5;
-	Al ₂ O ₃ (%)	0,65;
-	Na ₂ O (%)	1,35;
-	CaO (%)	1,4;
-	Fe ₂ O ₃ (%)	0,01.

La superficie specifica B.E.T. è determinata secondo il metodo BRUNAUER-EMMETT-TELLER descritto nel Journal of American Chemical Society, vol. 60, pag. 309, Febbraio 1938 e secondo la norma ISO 9277-95.

Il pH viene determinato secondo la norma ISO 787/9 (pH di una sospensione al 5% in H₂O).

Esempio 1B.

Il residuo solido proveniente dalla centrifugazione nel precedente esempio 1A è stato nuovamente sospeso in acqua e trattato con sodio alluminato e successivamente centrifugato e essiccato. Tale ulteriore trattamento con sodio

alluminato ha permesso di ottenere un ulteriore recupero di silice, consentendo un possibile esaurimento della silice presente nella miscela di partenza.

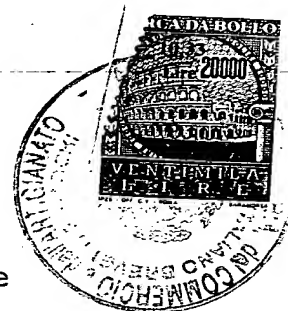
La caratterizzazione del carbonato di calcio precipitato, ottenuto dopo tre trattamenti con sodio alluminato, è riportata nella seguente tabella 4.

Tabella 4: caratterizzazione CaCO_3 precipitato, (Esempio 1B).

•	Superficie specifica BET (m^2/g)	9;
•	pH (sospensione acquosa al 5%)	10;
•	perdita a 105°C (%)	≤ 2 ;

Esempio 2.

Una miscela costituita da Xonotlite e Tobermorite in rapporti ponderali 70:30 è stata sospesa in acqua (70 g di miscela in 450 g di acqua) e la sospensione mantenuta in agitazione in una autoclave da 1 litro, in acciaio inox. Il reattore è stato pressurizzato con CO_2 a 2,0 MPa, e la temperatura mantenuta a 30°C . La reazione è stata condotta per 30 minuti, sempre sotto agitazione, fino ad un pH di circa 5,2. Si è quindi depressurizzata l'autoclave e una soluzione acquosa di sodio



alluminato, preparata a partire da NaOH in quantità 3 M e Al in granuli in quantità 0.03 M, è stata direttamente aggiunta nel reattore. La sospensione viene tenuta a pressione e temperatura ambiente, sotto agitazione, per 2 ore.

Dopo questo tempo, la sospensione contenuta nel reattore viene sottoposta a centrifugazione. Nel liquido, che è a pH uguale a 11, separato dalla fase solida e mantenuto sotto agitazione, viene fatta gorgogliare CO_2 fino al raggiungimento di un pH uguale a 7,5.

Successivamente si procede ad una separazione solido-liquido mediante filtrazione. Il solido, trattenuto sul filtro, viene lavato con acqua deionizzata (fino al raggiungimento di un pH uguale a 7 nelle acque di lavaggio). Il solido ottenuto è costituito da silice precipitata ad elevata purezza e ha le caratteristiche riportate in tabella 5.

Esempio 3.

Una miscela costituita da Xonotlite e Tobermorite viene trattata seguendo sostanzialmente quanto descritto nell'esempio 2 fino allo stadio in cui la sospensione contenuta nel reattore viene sottoposta a centrifugazione. Nel liquido, separato dalla fase solida e mantenuto sotto agitazione, viene

fatta gorgogliare CO₂ fino al raggiungimento di pH 6,5. La soluzione gelifica e si procede ad una separazione mediante filtrazione. Il gel trattenuto sul filtro viene lavato con acqua deionizzata (fino al raggiungimento di un pH uguale a 7 nelle acque di lavaggio) e quindi essiccato e frantumato.

La superficie specifica BET di questa silice amorfa così ottenuta è 90 m²/g.

Tabella 5 :Caratterizzazione della silice precipitata
(Esempio 2).

•	Superficie specifica BET (m ² /g)	160 ;
•	pH (sospensione acquosa al 5%)	7 ;
•	Perdita a 105°C (%)	4,3;
•	Perdita al fuoco - 1000°C (%)	12 ;
•	Analisi sul prodotto calcinato a 1000°C per 2 ore:	
-	SiO ₂ (%)	97 ;
-	Al ₂ O ₃ (%)	0,7 ;
-	Na ₂ O (%)	1,05;
-	CaO (%)	1,24;
-	Fe ₂ O ₃ (%)	0,01.

I seguenti esempi riguardano alcune prove applicative.

Esempio 4.

Con la silice precipitata ottenuta nell'esempio 1A, è stato preparato un calcestruzzo DSP avente la seguente composizione:

- Cemento CEM I 52,5 (Ultracem R) 642 g;
- Aggregato: quarzo sferico ($\Phi_{\max}=3,2$ mm) 1200 g;
- Silice precipitata (S.S.BET = $63 \text{ m}^2/\text{g}$) 80 g;
- Additivo superfluidificante acrilico 44 g;
(Superflux 2000 AC)
- ~~Acqua di impasto 149 g;~~
- Rapporto acqua/legante* 0,25;
- Rapporto aggregato/legante 1,66.

* legante = cemento + silice precipitata

Con tale impasto sono stati confezionati tre provini di dimensioni 40X40X160 mm, che sono stati sottoposti a maturazione accelerata (24 ore in acqua a 80°C).

I valori delle resistenze meccaniche misurate sui provini sono:

Rc = 119 MPa;

Rf= 18,7 MPa.

Esempio 5.

E' stata preparata una mescola per pneumatici contenente silice precipitata proveniente dall'esempio 2.

La superficie specifica BET della silice è di $160 \text{ m}^2/\text{g}$.

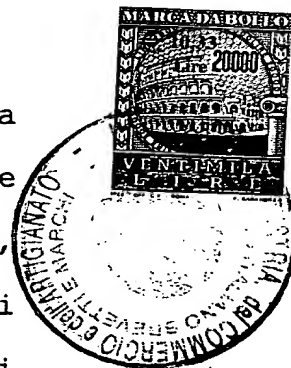
La mescola è stata preparata con 40 parti di silice ogni 100 parti di gomma stirene-butadiene (SBR) e presenta le seguenti caratteristiche:

Allungamento a rottura = 720 %;
Carico di rottura = 16 MPa;
Modulo al 500% = 6,5 MPa.

Quindi, come precedentemente indicato e mostrato, la silice precipitata ottenuta con il procedimento secondo la presente invenzione può essere impiegata validamente in calcestruzzi ad alte prestazioni, quali per esempio calcestruzzi ad alta o altissima resistenza (DSP) o essere introdotta in mescole per pneumatici a bassa resistenza al rotolamento.

E' stato inoltre rilevato che sia la fase solida 2 che la soluzione 3 ottenute al termine della fase c) del procedimento secondo la presente invenzione, possono essere impiegate con ottimi risultati quali additivi in mescole per pneumatici e in calcestruzzi ad alte prestazioni, (per esempio calcestruzzi ad alta o altissima resistenza).

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di silice amorfa comprendente le seguenti fasi:

a) reazione di un silicato di calcio con CO_2 in ambiente acquoso con formazione di una sospensione 1 di particelle agglomerate di SiO_2 e CaCO_3 ;

b) trattamento della sospensione 1 con un composto di Alluminio, Boro o Zinco o loro miscele in ambiente neutro o basico, e formazione di una fase solida 2, in una soluzione 3 contenente particelle di SiO_2 di

dimensioni nanometriche;

c) separazione della fase solida 2 dalla soluzione 3; e

d) trattamento della soluzione 3 secondo uno dei seguenti metodi:

e) precipitazione o essiccazione;

f) gelazione.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la reazione della fase a) viene condotta in autoclave a pressione compresa tra 0,3 MPa e 3 MPa e a temperatura compresa tra 10°C e 100°C .

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la pressione è compresa

tra 1,0 e 2,5 MPa e la temperatura è compresa tra 15 e 40°C.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che la pressione è uguale a 2 MPa e la temperatura è uguale a 20°C o 30°C.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto di Alluminio, Boro o Zinco è un sale scelto tra alluminati, borati o zincati.

~~6. Procedimento secondo la rivendicazione 5,~~
caratterizzato dal fatto che il sale è un alluminato alcalino o alcalino-terroso.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che il sale è un alluminato di sodio.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'ambiente neutro o basico viene realizzato mediante l'impiego di una soluzione di idrossidi o sali di metalli alcalini o alcalino terrosi.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la soluzione è una soluzione acquosa di idrossidi di metalli alcalini o alcalino terrosi.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la soluzione è una soluzione acquosa di idrossido di sodio.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che le particelle di silice contenute nella soluzione 3 hanno dimensioni comprese tra 1 e 100 nanometri.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la fase di separazione c) viene effettuata mediante centrifugazione.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la fase solida 2 proveniente dalla fase di separazione c) viene riciclata per essere nuovamente sottoposta al trattamento con alluminato di sodio della fase b).

14. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il trattamento e) di precipitazione viene effettuato mediante aggiunta di CO_2 , a pressione e temperatura ambiente.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che le fasi formatesi durante la fase di precipitazione vengono separate mediante filtrazione e il solido trattenuto dal filtro viene lavato fino al raggiungimento di un pH neutro nelle acque di lavaggio.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il trattamento f) di gelazione viene effettuato mediante acidificazione, per esempio tramite aggiunta di CO₂ a pressione ambiente, a un pH inferiore a 7, ed è seguito da evaporazione della fase liquida.

17. Silice precipitata ottenibile con il procedimento secondo una delle rivendicazioni da 1 a 16, caratterizzata dall'avere una purezza $\geq 96\%$.

~~18. Uso della silice ottenuta con il procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-16, quale additivo in mescole per pneumatici~~

19. Uso della silice ottenuta con il procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-16, quale additivo in Calcestruzzi ad Alte Prestazioni.

20. Uso secondo la rivendicazione 19 in calcestruzzi ad alta o altissima resistenza (DSP).

21. Uso della silice ottenuta con il procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-16, quale carica rinforzante nella gomma ed altri polimeri organici, o quale pigmento a parziale sostituzione del TiO₂ nella produzione di carta e nel coating, o quale opacizzante nell'industria delle idropitture e delle vernici, o quale diluente nelle formulazioni solide, o come antibloccante per



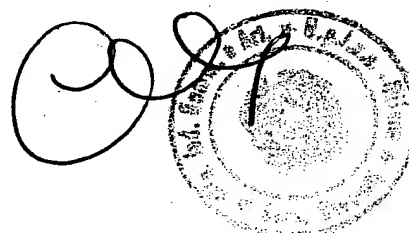
prevenire l'adesione fra superfici lisce, o come antiagglomerante o come supporto catalitico.

22. Uso della fase solida 2, costituita da silice e carbonato di calcio, ottenuta dopo la fase c) del procedimento secondo la rivendicazione 1, quale additivo in mescole per pneumatici.

23. Uso della fase solida 2, costituita da silice e carbonato di calcio, ottenuta dopo la fase c) del procedimento secondo la rivendicazione 1, quale additivo in Calcestruzzi ad Alte Prestazioni.

24. Uso secondo la rivendicazione 23 in calcestruzzi ad alta o altissima resistenza (DSP).

25. Composizione di silice precipitata ottenibile secondo il procedimento della rivendicazione 1.

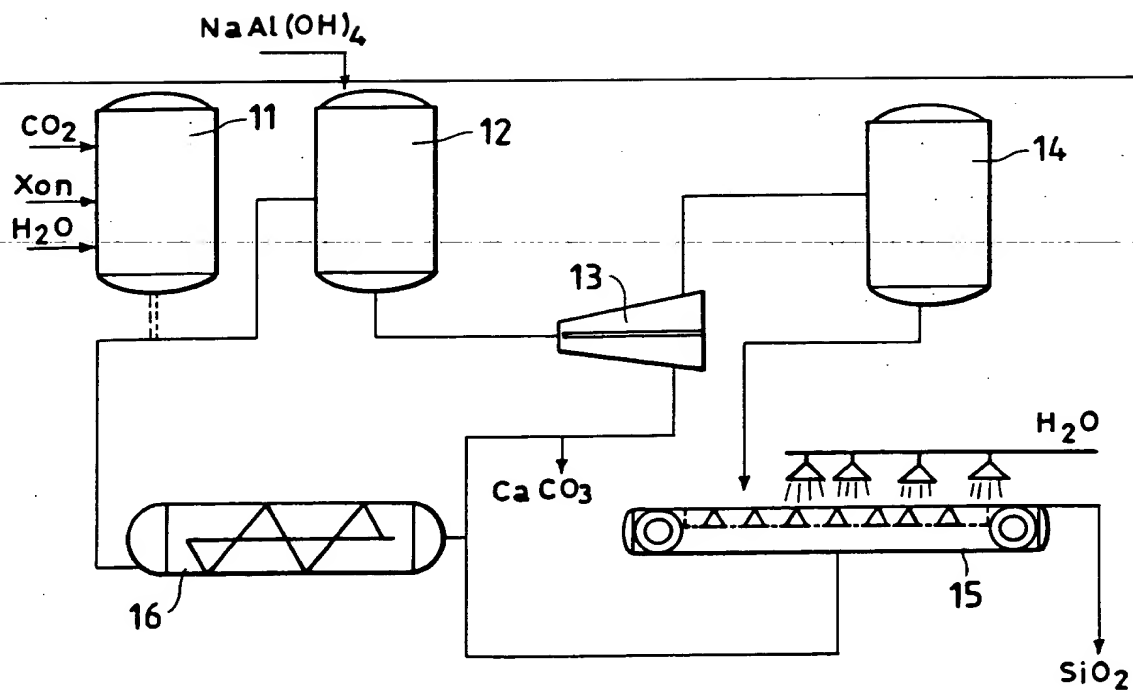


(firma) *[Signature]*
(per sé e per gli atti)

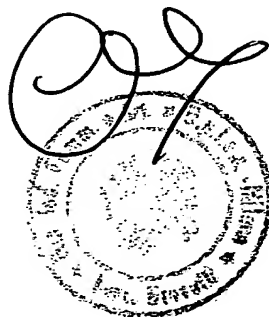
Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

DEG

Fig.1



M199A000197:



(firmato) *[Signature]*
(per se e per gli altri)

